

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

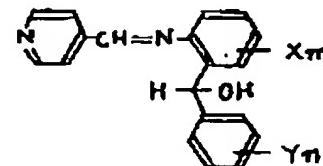
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
 AN 1985-200340 [33] WPIX
 DNC C1985-087394
 TI Prepn., of schiff base used as agricultural fungicide - by reacting
 isonicotinic-aldehyde with amino benzhydrol derivs..
 DC C02
 PA (CHUS) CHUGAI PHARM CO LTD
 CYC 1
 PI JP 60126267 A 19850705 (198533)* 11p
 <--
 ADT JP 60126267 A JP 1983-236531 19831214
 PRAI JP 1983-236531 19831214
 IC A01N043-40; C07D213-53
 AB JP 60126267 A UPAB: 19930925
 Schiff base deriv. of formula (I) (where X is halogen or lower
 alkyl; Y is
 halogen, lower alkyl or lower alkyloxy; m and n are 0, 1 or 2;
 when m and
 n are 2, X and Y are identical or different) is new.
 Prepn. of (I) comprises reacting isonicotinaldehyde of for
 mula (II)
 with aminobenzhydrol deriv. of formula (III). Agricultural fung
 icide
 contain (I) as active component.
 The reaction is pref. carried out in presence of organic s
 olvent
 which forms an azeotropic mixt. together with water, since the
 present
 reaction is dehydration-condensn. reaction. Such solvents are,
 e.g.
 benzene and toluene. (I) is applied to foliage, seeds, water su
 rface,
 soil, etc. (I) can be formulated as wettable powder, emulsion,
 organic
 solvent soln., powder, granule, flowable, etc. It is possible t
 o use (I)
 in combination with other fungicide, herbicide, plant growth re
 gulator,
 insecticide, miticide and fertiliser. (I) is used at a rate of
 0.5-50 g,
 pref. 1-250 g per 10 ares, and use concn. is 0.5-1000 ppm, pref
 . 3-500
 ppm.
 USE/ADVANTAGE - (I) shows the treating effect and preventi
 ng effect
 to phytopathogenic fungi, is effective partic. in control of po
 wdery
 mildew, rust, downy mildew and damping-off and is safe to human
 s, animals
 fish and valuable crops.
 0/0
 FS CPI
 FA AB
 MC CPI: C07-D04; C12-A02

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60126267
 PUBLICATION DATE : 05-07-85



APPLICATION DATE : 14-12-83
 APPLICATION NUMBER : 58236531

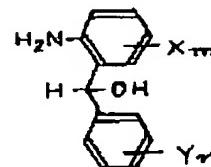
APPLICANT : CHUGAI PHARMACEUT CO LTD;

INVENTOR : OKADA MASANORI;



INT.CL. : C07D213/53 A01N 43/40

TITLE : SCHIFF BASE DERIVATIVE, ITS PREPARATION AND FUNGICIDE FOR AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL PURPOSES CONTAINING THE SAME



ABSTRACT : NEW MATERIAL: A Schiff base derivative of formula I (X is halogen, lower alkyl; Y is halogen, lower alkyl, lower alkyloxy; m, n are 0, 1, 2).

EXAMPLE: 4-Chloro-2-(α -hydroxybenzyl)-N-4-pyridylmethylenaniline.

USE: It is effective against Phycomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes and Deuteromycetes, especially against powdery mildew, rust, downy mildew and damping-off of useful crops and shows low toxicity to men, animals, fishes and crops.

PREPARATION: The reaction of isonicotinaldehyde of formula II with an aminobenzhydrol derivative of formula III gives a compound of formula I.

④日本国特許庁 (JP) ②特許出願公開
 ②公開特許公報 (A) 昭60-126267

③Int.CI.
 C 07 D 213/53
 A 01 N 43/40

識別記号

101

府内整理番号

7138-4C
7215-4H

③公開 昭和60年(1985)7月5日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全11頁)

④発明の名称 シラフ塩基誘導体、その製造法およびそれらを含有する農園芸用殺菌剤

②特 願 昭58-236531
 ②出 願 昭58(1983)12月14日

②発明者 稲 谷 良 和 東京都豊島区高田3丁目41番8号 中外製薬株式会社内
 ②発明者 細 田 恵 三 藤枝市高柳2500 中外製薬株式会社化成品研究所内
 ②発明者 杉 山 宏 東京都豊島区高田3丁目41番8号 中外製薬株式会社内
 ②発明者 竹 内 正 敏 東京都豊島区高田3丁目41番8号 中外製薬株式会社内
 ②発明者 国 田 政 康 東京都豊島区高田3丁目41番8号 中外製薬株式会社内
 ②出願人 中外製薬株式会社 東京都北区浮間5丁目5番1号
 ②代理入 安 藤 麟 草

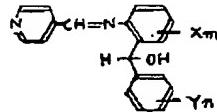
明細書

1. 発明の名称

シラフ塩基誘導体、その製造法およびそれらを含有する農園芸用殺菌剤。

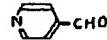
2. 特許請求の範囲

1) 一般式

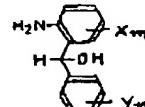


(但し式中、Xはハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、Yはハロゲン原子、低級アルキル基又は低級アルキルオキシ基を示し、nおよびnは0~2の整数を示す。nおよびnが2の場合、XおよびYはそれぞれ同じでも相異ってもよい。)で表わされるシラフ塩基誘導体。

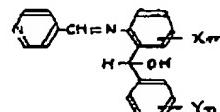
2) 式



で表わされるイソニコナンアルデヒドと、一般式



(但し式中、Xはハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、Yはハロゲン原子、低級アルキル基又は低級アルキルオキシ基を示し、nおよびnは0~2の整数を示す。nおよびnが2の場合、XおよびYはそれぞれ同じでも相異ってもよい。)で表わされるアミノベンズヒドロール誘導体とを反応させることを特徴とする。一般式



(但し式中、Xはハロゲン原子又は低級アルキル基を示し、Yはハロゲン原子、低級アルキル基又は低級アルキルオキシ基を示し、nおよびnは0~2の整数を示す。nおよびnが2の場合、XおよびYはそれぞれ同じでも相異ってもよい。)

特開昭60-126267(3)

結合することにより得られる。

本結合反応は脱水結合反応であるから、最も有効な方法としては、水と共沸し水と混合しないような硫酸、例えばベンゼン、トルエン等を用い、更に反応中に生成する水を反応系外に除去する方法を取ることが望ましい。逐次的に水分を除去する方法としては、水分分離装置（例えば、Desns and Stark water separator, (A. I. Vogel, A Textbook of Practical Organic Chemistry, P. 429, Longmans Green, London) 等）を利用する方法や、脱水剤としてセレキュラーシーブス (Molecular sieve) 等を使用する方法がある。又、此の母ベタトルエンスルホン酸、ナフタレン-2-スルホン酸等を触媒として使用することにより、反応をよりよく進行させることが出来る。

又、他の既登法としては水と混合するメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類や、酢酸等を溶媒として使用し、イソニコチンアルデヒド[II]とアミノベンズヒドロール体[III]を反応させることによっても、本発明化合物[1]を得る

ことが出来る。

次に製造例を示し、更に詳細に説明する。

製造例 1

4-クロロ-2-(4-ヒドロキシベンジル)-N-4-ピリジルメチレンアニリン（化合物番号 2）

イソニコチンアルデヒド 3.6 g と 2-アミノ-5-クロロベンズヒドロール 7.8 g を 300 mL のベンゼンに加え、水分分離装置を付し、6 時間加熱搅拌還流させた。反応終了後減圧下ベンゼンを溜めし、得られた反応生成物を酢酸エチルエスチル-ヨウヘキサンの混合溶媒より再結晶して目的物 8.9 (収率 80%) を得た。融点 126~127°C。

元素分析値: C₁₉H₁₆BrN₂O

分子量 322.79 として

	O	H	N
計算値%	7.070	4.68	8.68
実験値%	7.062	4.62	8.71

プロモ-4-クロロ-3-メチルベンズヒドロール 10.9 g を用いて同様に操作し、目的物 11.8 g (収率 85%) を得た。融点 165~168°C。

元素分析値: C₁₉H₁₆BrO₂N₂O

分子量 416.71 として

	O	H	N
計算値%	57.79	3.88	6.74
実験値%	57.83	3.84	6.69

製造例 2

2-(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシベンジル)-N-4-ピリジルメチレンアニリン（化合物番号 12）

製造例 1 の方法に準じ、2-アミノ-5-クロロベンズヒドロールの代りに 2-アミノ-2'4'-ジクロロベンズヒドロール 8.9 g をベンゼンの代りにトルエンを用い反応せしめると目的物 9.8 g (収率 82%) を得た。融点 123~124°C。

元素分析値: C₁₉H₁₆Br₂N₂O

分子量 357.24 として

	O	H	N
計算値%	6.388	3.95	7.84
実験値%	6.361	3.91	7.87

製造例 3

2-(4-クロロ-6-ヒドロキシベンジル)-5-クロロ-6-メチル-N-4-ピリジルメチレンアニリン（化合物番号 21）

製造例 1 の方法に準じ、2-アミノ-5-クロロベンズヒドロールの代りに、2-アミノ-4-

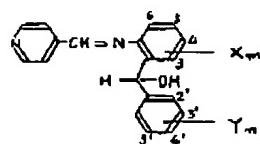
イソニコチンアルデヒド 3.6 g と 2-アミノ-4'-クロロベンズヒドロール 7.8 g および p-トルエンスルホン酸 5.0 g をベンゼン 300 mL に加え、水分分離装置を付し、3 時間加熱搅拌還流した。反応終了後、減圧下ベンゼンを溜めし、得られた反応生成物を酢酸エチルエスチル-ヨウヘキサン混合溶媒より再結晶し、目的物 9.7 g (収率 90%) を得た。融点 159~160°C。

特開昭60-126267(5)

このようにして得られた本発明化合物を第1表に示す。ただし、これが本発明化合物を限定するものではない。

なお、第1表の化合物番号は以下の試験例、製剤例にも適用される。

また、第1表において、一般式(I)で表わされる本発明化合物の置換基XおよびYの位置表示は下記による。



第1表

化合物番号	X					Y					沸点 (°C)
	S	4	S	6	=	Z'	3'	4'	5'	a	
1	H	H	H	H	O	H	H	H	H	O	129~131
2	H	Cl	H	H	I	H	H	H	H	O	126~127
3	H	Br	H	H	I	H	H	H	H	O	137~138
4	H	H	H	H	O	H	H	Cl	H	I	159~160
5	H	H	H	H	O	F	H	H	H	I	191~192
6	H	Cl	H	H	I	Cl	H	H	H	I	148~149
7	H	Cl	H	H	I	H	H	Cl	H	I	167~168
8	H	Cl	H	H	I	H	H	F	H	I	115~117
9	H	Cl	H	H	I	H	H	Br	H	I	175~176
10	H	P	H	H	I	H	H	Cl	H	I	108~109
11	H	Br	H	H	I	K	H	Cl	H	I	156~158
12	H	H	H	H	O	Cl	H	Cl	H	Z	123~124
13	H	Cl	H	H	I	H	Cl	H	Cl	Z	130~131
14	H	Cl	H	H	I	H	Cl	Cl	H	Z	139~140
15	H	H	H	H	O	B	Cl	H	H	I	121~122
16	H	H	H	H	O	B	H	F	H	I	108~110
17	H	H	H	H	O	H	H	Br	H	I	166~167

ール、ヒドロキシプロピルセルロース、エチレングリコール、キサンタンガム等があげられる。

又、フルオロトリクロロメタン、ジクロロジフルオロメタン等の噴霧剤と混合することによりエアゾール剤として使用したり、適当な溶剤剤、燃焼剤と混合することにより燃素剤または燃焼剤として使用することも出来る。

製剤化に当たり、混合比率は一般的には本発明化合物を直塗などとして、0.05～9.5%好ましくは0.1～8.0%、特に好ましくは1～7.0%を含石し、担体として7.0～9.9%、補助剤として0～2.0%が最高である。又、他の殺菌剤或いは除草剤、植物生長調節剤、殺虫剤、殺ダニ剤等の農薬や肥料等と配合して使用することにより、より広範囲な効果を期待することが出来る。

本発明化合物を実際に使用するに際しては、使用時期、気温条件、使用方法、使用剂量、使用場所、対象病害、対象作物等によって適宜選択されることは当然であるが、使用濃度は一般的には0.5～1.000ppm、好ましくは3～500ppmであり、

特開昭60-126267(ア)

使用濃度(本発明化合物として)一般的には1.0アール当たり0.5～5.00%、好ましくは1.0アール当たり1～2.50%である。

次に試験例により本発明化合物の農園用殺菌剤としての有用性を説明する。

試験例1

キュウリうどんこ病防除試験(子防效果)

直径16cmの栽培鉢に園芸用粒状培土をつめ、キュウリ(品種:高砂)10粒を播種した。これを温室内で10日間栽培し、子葉が展開した幼苗を供試した。

此の幼苗に試験例2により得られた本発明化合物の水和剤を所定濃度に希釈し、1鉢当たり15mlを噴霧散布した。液体風乾袋、キュウリうどんこ病原(*Sphaerotheca fuliginea*)の分生胞子懸濁液を感染部に噴霧浸漬した。培養袋、23～26℃の温室条件下で10日間栽培したのち発病状態を観察した。

発病度は下記の方法により算出した。

すなわち、育苗床の発病箇所に応じて、下記の

如く0, 1, 2, 3, 4, 5の発病程度指數に分類した。

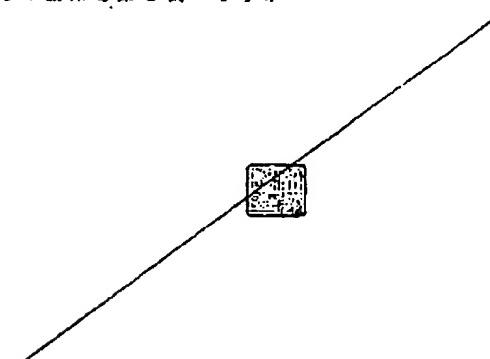
発病程度 指 數	発病 状 態
0	葉面上に病斑を認めない。 胞子形成を認めない。
1	葉面上に10%未満の病斑を認める。 胞子形成を認めない。
2	葉面上に30%未満の病斑を認める。 胞子形成をわずかに認める。
3	葉面上に60%未満の病斑を認める。 胞子形成60%未満。
4	葉面上に80%未満の病斑を認める。 胞子形成80%未満。
5	葉面上に80%以上の病斑を認める。 胞子形成80%以上。

かくして得られた発病程度指數をもとに下式により発病度を算出し、さらに無処理区の発病度との比較から下式により防除率を算出した。

$$\text{発病度}(\%) = \frac{\Sigma (\text{発病程度指數}) \times (\text{葉数})}{5 \times (\text{葉数})} \times 100$$

$$\text{防除率}(\%) = \frac{(\text{無処理区発病度}) - (\text{処理区発病度})}{(\text{無処理区発病度})} \times 100$$

その結果を第2表に示す。



特開昭60-126267(9)

第4表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	発病度 (%)	防除率 (%)	備考
無処理区	—	100	—	—
1	150	0	100	なし
2	150	0	100	なし
3	150	0	100	なし
4	150	0	100	なし
7	150	0	100	なし
8	150	0	100	なし
9	150	0	100	なし
10	150	1	99.0	なし
11	150	0	100	なし
12	150	0	100	なし
16	150	0	100	なし
17	150	0	100	なし
21	150	0	100	なし
22	150	0	100	なし
24	150	0	100	なし
26	150	0	100	なし
28	150	0	100	なし

試験例4

小麦うどんこ病防除試験（治療効果）

径1.2cmの紫銅鉢に兎木田土壤をつめ、小麦（品種：農林51号）15粒を播種し、12日間温室内で栽培し第1葉が展開した幼苗を供試した。

この幼苗に小麦うどんこ病菌(*Erysiphe graminis*)の分生胞子懸濁液を噴霧接種し、播種後20~23℃の温室条件下に1日放電後、農耕例8の方法で得られた本発明化合物の水和剤を水で所定濃度に希釈し、1株当たり15mlを噴霧散布し、風乾後20~24℃の温室内で10日間栽培したのち発病状態を観察した。

発病程度指数、発病度および防除率は試験例1に準ずる。

その結果を第5表に示す。

第5表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	発病度 (%)	防除率 (%)	備考
無処理区	—	100	—	—
2	150	0	100	なし
3	150	0	100	なし
4	150	0	100	なし
6	150	0	100	なし
7	150	0	100	なし
8	150	0	100	なし
9	150	0	100	なし
10	150	0	100	なし
11	150	0	100	なし
12	150	0	100	なし
14	150	0	100	なし
15	150	10	99.0	なし
16	150	0	100	なし
17	150	0	100	なし
21	150	0	100	なし
26	150	0	100	なし
28	150	0	100	なし

試験例5

キュウリベと病防除効果（予防効果）

径1.2cmの紫銅鉢に土壤培土（タレハ型）をつめ、キュウリ（品種：落葉青皮節成）を播種し、温室内で10日間栽培し、子葉が展開したキュウリ幼苗を使用した。

この幼苗に農耕例8の方法で得た本発明化合物の水和剤を所定濃度に水で希釈し、葉面に薬液が十分に付着するように茎葉散布した。説明散布後、温室内で2日間栽培し、キュウリベと病(*Pseudoperonospora cubensis*)の分生胞子懸濁液を噴霧接種した。これを21~22℃で多湿条件下に3日間置き、ひきつづき21~22℃日光直照下で3日間栽培し発病させたのち、その発病状態を観察した。

発病度は下記の方法により算出した。

段例4 乳液

化合物番号26	1.0部
アルキルベンゼンスルホン酸	
カルシウム	3部
ポリオキシエチレンアルキル	
フェニールエーテル	1.2部
ジメチルホルムアミド	1.0部
キシレン	6.5部

以上を混合して乳液を得る。

段例5 粉剂

化合物番号20	2部
リグニンスルホン酸カルシウム	2部
ペントナイト	3.0部
タルク	6.6部

以上を混合し、水を加えて練合したのち溶かし
乾燥して粉剤を得る。

特許昭60-126267(11)

段例6 フロアブル剤

化合物番号11	1.0部
エチレングリコール	5部
ヤサンクンガム	0.2部
ポリオキシエチレンソルビタン	5部
モノオレート	
水	7.9.8部

以上を混式攪拌してフロアブル剤を得る。

出願人 中外製薬株式会社

代理人 安藤謹一 

手続補正書(方式)

特許行政官 吉村和夫

昭和53年4月20日

1. 事件の表示

昭和60年特許出願第236531号

2. 充明の名前

シッフ基基等は、その製法並および
それらを含有する壁用塗料

3. 補正をする者

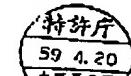
事件との關係 特許出願人
京都府北区丹波園五丁目6番1号
(33) 中外製薬株式会社
代表者 上野公夫

4. 代理人

〒112
東京都千代田区高田三丁目4-1番2号
中外製薬株式会社 内
安藤謹一 

5. 補正の命令の日付

昭和59年3月7日
(出願日 昭和59年3月27日)



6. 補正の対象

明細書の先端の詳細な説明の項

7. 補正の内容(明細書の添付(内容に変更なし))

明細書第6頁を別紙の通り補正する。